



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 19 053 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 40 19 053.6
㉑ Anmeldetag: 15. 6. 90
㉒ Offenlegungstag: 19. 12. 91

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 08 F 255/02
C 08 F 2/34
C 08 F 4/649
C 08 L 23/12
// C 08 F 10/06,4/02,
C 08 J 5/00,5/18

DE 40 19 053 A 1

㉓ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉔ Erfinder:
Schwager, Harald, Dr., 6720 Speyer, DE; Kölle,
Peter, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE; Schlund, Rüter,
Dr., 6800 Mannheim, DE; Zolk, Ralf, Dr., 6714
Weisenheim, DE; Kerth, Jürgen, Dr., 6719 Carlsberg,
DE; Schweier, Günther, Dr., 6701 Friedelsheim, DE

⑤4 Polymerisate des Propylens mit breitem Molmassenverhältnis Q

⑤7 Polymerisate des Propylens mit einem Molmassenverhältnis Q (\bar{M}_w/\bar{M}_n) von 6 bis 30.
Die erfindungsgemäßen Polymerisate sind erhältlich durch Ziegler-Natta-Polymerisation in Anwesenheit von Wasserstoff als Molmassenregler und eignen sich insbesondere zur Herstellung von Folien und Formkörpern.

DE 40 19 053 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymerisate des Propylens mit einem Molmassenverhältnis $Q (\bar{M}_w/\bar{M}_n)$ von 6 bis 30.

5 Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Polymerisate sowie Folien und Formkörper aus diesen Polymerisaten.

Die Herstellung von Polymerisaten des Propylens durch Ziegler-Natta-Polymerisation ist bereits mehrfach beschrieben worden. Die dabei verwendeten Katalysatorkomponenten enthalten u.a. Verbindungen des mehrwertigen Titans, Aluminiumhalogenide und/oder Alkyle, sowie Elektronendonorverbindungen, wobei meistens
10 Silane, Ester, Ether, Ketone oder Lactone verwendet werden (EP-B 14 523, EP-B 45 977, EP-B 86 473, EP-A 1 71 200, US-A 48 57 613).

Des weiteren sind Verfahren zur Darstellung von Propylen-Ethylen-Blockcopolymeren mit Hilfe eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems bekannt (US-A 44 54 299, US-A 44 55 405, ZA-A 0084/3561, ZA-A 0084/3563, ZA-A 0084/5261), bei denen man zunächst gasförmiges Propylen in einer ersten Reaktionszone polymerisiert
15 und das daraus erhaltliche Homopolymerisat anschließend in eine zweite Reaktionszone bringt, wo ein Gemisch aus Ethylen und Propylen hinzupolymerisiert wird. Das Verfahren wird gewöhnlich bei erhöhtem Druck und in Anwesenheit von Wasserstoff als Molmassenregler durchgeführt. Um bei diesen Verfahren zu Blockcopolymerisaten mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften zu gelangen ist es u. a. notwendig, insbesondere im zweiten Reaktor relativ hohe Mengen an Wasserstoff zu verwenden, was einen verfahrenstechnischen Mehraufwand zur Folge hat. Aufgrund dieser speziellen Verfahrensweise zeichnen sich die dabei erhaltlichen Copolymerisate insbesondere durch gute Eigenschaften bei der Verarbeitung aus.

Gegenüber derartigen Copolymerisaten weisen die mit Hilfe von Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellten Propylenhomopolymerisate u. a. eine höhere Steifigkeit auf. Diese Eigenschaft hat jedoch zur Folge, daß die Verarbeitung von Propylenpolymerisaten mit einem erheblichen verfahrenstechnischen Mehraufwand verbunden ist, da derartige Materialien in der Regel spröde sind. Für eine ganze Reihe von Anwendungen spielen jedoch gute Verarbeitungseigenschaften eine erheblich größere Rolle als beispielsweise eine verbesserte Steifigkeit, da bei diesen Einsatzbereichen eine mittlere mechanische Belastbarkeit der Propylenpolymerisate völlig
25 ausreichend ist.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den geschilderten Nachteilen abzuweichen, und Polymerisate des Propylens mit verbesserten Eigenschaften hinsichtlich der Verarbeitbarkeit zu entwickeln.

Demgemäß wurden die eingangs definierten neuen Polymerisate des Propylens gefunden.

Diese weisen ein breites Molmassenverhältnis $Q (\bar{M}_w/\bar{M}_n)$ von 6 bis 30, vorzugsweise von 8 bis 30 und insbesondere von 10 bis 30 auf. Das Molmassenverhältnis Q gibt dabei das Verhältnis zwischen dem Gewichtsmittel \bar{M}_w und dem Zahlenmittel \bar{M}_n der erfindungsgemäßen Polymerisate an.

35 Das zu diesen Polymerisaten führende Verfahren kann in den üblichen, für die Polymerisation von Propylen verwendeten Reaktoren entweder absatzweise oder bevorzugt kontinuierlich durchgeführt werden. Geeignete Reaktoren sind u.a. kontinuierlich betriebene Rührkessel, wobei man meistens eine Reihe von mehreren hintereinander geschalteten Rührkesseln einsetzt. Die Reaktoren enthalten ein Festbett aus feinteiligem Polymerisat, welches üblicherweise durch Rühren in Bewegung gehalten wird.

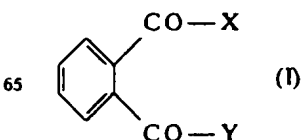
40 Das Verfahren kann mit den in der Polymerisationstechnik üblichen Ziegler-Natta-Katalysatoren durchgeführt werden. Diese enthalten u. a. neben einer titanhaltigen Feststoffkomponente noch einen Cokatalysator. Als Cokatalysator kommt dabei eine Aluminiumverbindung in Frage. Vorzugsweise wird neben dieser Aluminiumverbindung als weiterer Bestandteil des Cokatalysators noch eine Elektronendonorverbindung eingesetzt.

Zur Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente werden als Titanverbindungen im allgemeinen Halogenide oder Alkoholate des drei- oder vierwertigen Titans verwendet, wobei die Chloride des Titans, insbesondere Titantrichlorid, bevorzugt sind. Vorteilhaft enthält die titanhaltige Feststoffkomponente einen feinteiligen Träger, wofür sich Silicium- und Aluminiumoxide, sowie Aluminiumsilicate der Bruttoformel $\text{SiO}_2 \times a\text{Al}_2\text{O}_3$, wobei a für einen Wert von 0,001 bis 2, insbesondere von 0,01 bis 0,5 steht, gut bewährt haben.

Die bevorzugt verwendeten Träger weisen einen Teilchendurchmesser von 0,1 bis 1000 μm , insbesondere von
50 10 bis 300 μm , ein Porenvolumen von 0,1 bis 10 cm^3/g , insbesondere von 1,0 bis 5,0 cm^3/g und eine spezifische Oberfläche von 10 bis 1000 m^2/g , insbesondere von 100 bis 500 m^2/g auf.

Weiter werden bei der Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente u. a. Verbindungen des Magnesiums eingesetzt. Als solche kommen insbesondere Magnesiumhalogenide, Magnesiumalkyle und Magnesiumaryle, sowie Magnesiumalkoxy- und Magnesiumaryloxyverbindungen in Betracht, wobei bevorzugt Magnesiumdichlorid, Magnesiumdibromid und Magnesiumdi-(C_1 - C_{10} alkyl)-Verbindungen verwendet werden. Daneben kann die titanhaltige Feststoffkomponente noch Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, enthalten.

Außerdem enthält die titanhaltige Feststoffkomponente noch Elektronendonorverbindungen, beispielsweise mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride und Carbonsäureester, Ketone, Ether, Alkohole, Lactone, sowie phosphor- und siliciumorganische Verbindungen. Bevorzugt werden als Elektronendonorverbindungen innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponente Phthalsäurederivate der allgemeinen Formel I



verwendet, wobei X und Y jeweils für Chlor oder einen C₁- bis C₁₀-Alkoxyrest oder gemeinsam für Sauerstoff stehen. Besonders bevorzugte Elektronendonorenverbindungen sind Phthalsäureester, wobei X und Y C₁-C₈-Alkoxyreste, beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Propyloxy- oder Butyloxyreste bedeuten.

Weiter bevorzugte Elektronendonorenverbindungen innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponente sind u.a. Diester von 3- oder 4-gliedrigen, gegebenenfalls substituierten Cycloalkyl-1,2-dicarbonsäuren, sowie Monoester von, gegebenenfalls substituierten Benzophenon-2-carbonsäuren. Als Hydroxyverbindungen werden bei diesen Estern die bei Veresterungsreaktionen üblichen Alkohole verwendet, u. a. C₁- bis C₁₅-Alkanole, C₃- bis C₇-Cycloalkanole, die ihrerseits C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen tragen können, ferner Phenole, Naphthole sowie die C₁-C₁₀-Alkyl-derivate dieser Verbindungen.

Die titanhaltige Feststoffkomponente kann nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Beispiele dafür sind u. a. in der EP-A 45 975, der EP-A 45 977, der EP-A 86 473, der EP-A 1 71 200 und der GB-A 21 11 066 beschrieben.

Bei der Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente wird bevorzugt das nachstehende dreistufige Verfahren angewandt.

In der ersten Stufe versetzt man zunächst einen feinteiligen Träger, bevorzugt Siliciumdioxid oder SiO₂ × aAl₂O₃ — wobei a für eine Zahl im Bereich von 0,001 bis 2, insbesondere im Bereich von 0,01 bis 0,5 steht — mit einer Lösung der magnesiumhaltigen Verbindung in einem flüssigen Alkan, wonach man dieses Gemisch 0,5 bis 5 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 10 und 120°C rührt. Vorzugsweise setzt man pro Mol des Trägers 0,1 bis 1 mol der Magnesiumverbindung ein. Anschließend fügt man unter ständigem Rühren ein Halogen oder einen Halogenwasserstoff, insbesondere Chlor oder Chlorwasserstoff im wenigstens zweifachen, bevorzugt im wenigstens fünffachen molaren Überschuß, bezogen auf die magnesiumhaltige Verbindung, hinzu. Nach etwa 30 bis 120 Minuten trennt man den Feststoff von der flüssigen Phase ab.

In der zweiten Stufe bringt man das auf diese Weise erhaltene Produkt in ein flüssiges Alkan ein und fügt danach ein C₁- bis C₈-Alkanol, insbesondere Ethanol, ein Halogenid oder ein Alkoholat des drei- oder vierwertigen Titans, insbesondere Titantrichlorid, sowie eine Elektronendonorenverbindung, insbesondere ein Phthalsäure-derivat der allgemeinen Formel I hinzu. Dabei setzt man pro Mol Magnesium des aus der ersten Stufe erhaltenen Feststoffs 1 bis 5 mol, insbesondere 2 bis 4 mol, Alkanol, 2 bis 20 mol, insbesondere 4 bis 10 mol, des drei- oder vierwertigen Titans und 0,01 bis 1 mol, insbesondere 0,1 bis 1,0 mol, der Elektronendonorenverbindung ein. Dieses Gemisch wird wenigstens eine Stunde lang bei einer Temperatur zwischen 10 und 150°C gerührt, der so erhaltene feste Stoff anschließend abfiltriert und mit einem flüssigen Alkan, bevorzugt mit Hexan oder Heptan, gewaschen.

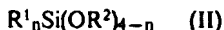
In der dritten Stufe extrahiert man den aus der zweiten Stufe erhaltenen Feststoff einige Stunden lang bei Temperaturen zwischen 100 und 150°C mit überschüssigem Titantrichlorid oder einer im Überschuß vorliegenden Lösung von Titantrichlorid in einem inerten Lösungsmittel, vorzugsweise einem Alkylbenzol, wobei das Lösungsmittel wenigstens 5 Gew.-% Titantrichlorid enthält. Danach wäscht man das Produkt solange mit einem flüssigen Alkan, bis der Gehalt der Waschflüssigkeit an Titantrichlorid weniger als 2 Gew.-% beträgt.

Die auf diese Weise erhältliche titanhaltige Feststoffkomponente wird mit einem Kokatalysator als Ziegler-Natta-Katalysatorsystem verwendet. Als Kokatalysatoren kommen dabei Aluminiumverbindungen in Betracht.

Geeignete Aluminiumverbindungen sind neben Trialkylaluminium auch solche Verbindungen, bei denen eine Alkylgruppe durch eine Alkoxygruppe oder durch ein Halogenatom, beispielsweise durch Chlor oder Brom, ersetzt ist.

Bevorzugt werden Trialkylaluminiumverbindungen verwendet, deren Alkylgruppen jeweils 1 bis 8 C-Atome aufweisen, beispielsweise Trimethyl-, Triethyl- oder Methyl-diethylaluminium.

Bevorzugt verwendet man neben der Aluminiumverbindung noch als weiteren Kokatalysator Elektronendonorenverbindungen wie beispielsweise mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride und Carbonsäureester, Ketone, Ether, Alkohole, Lactone, sowie phosphor- und siliciumorganische Verbindungen. Besonders geeignete Elektronendonorenverbindungen sind dabei siliciumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel II



wobei R¹ gleich oder verschieden ist und eine C₁- bis C₂₀-Alkylgruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits eine C₁- bis C₁₀-Alkylgruppe tragen kann oder eine C₆- bis C₂₀-Aryl- oder Arylalkylgruppe bedeutet, R² gleich oder verschieden ist und eine C₁- bis C₂₀-Alkylgruppe bezeichnet und n für die Zahlen 1, 2 oder 3 steht. Besonders bevorzugt werden dabei solche Verbindungen, in denen R¹ eine C₁- bis C₈-Alkylgruppe oder eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, R² eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe und n die Zahlen 1 oder 2 bedeuten.

Unter diesen Verbindungen sind Dimethoxydiisopropylsilan, Dimethoxyisobutylisopropylsilan, Dimethoxydiisobutylsilan, Dimethoxydicyclopentylsilan und Diethoxyisobutylisopropylsilan hervorzuheben.

Bevorzugt werden solche Katalysatorsysteme verwendet, bei denen das Atomverhältnis zwischen Aluminium aus der Aluminiumverbindung und Titan aus der titanhaltigen Feststoffkomponente 10 : 1 bis 800 : 1, insbesondere 20 : 1 bis 200 : 1, und das Molverhältnis zwischen der Aluminiumverbindung und der als Kokatalysator eingesetzten Elektronendonorenverbindung 1 : 1 bis 100 : 1, insbesondere 2 : 1 bis 80 : 1 beträgt. Die Katalysatorbestandteile können in beliebiger Reihenfolge einzeln oder als Gemisch der Komponenten in das Polymerisationssystem eingebracht werden.

Die Polymerisation wird in der ersten Polymerisationsstufe bei einem Druck von 20 bis 40 bar, einer Temperatur von 60 bis 90°C und einer mittleren Verweilzeit des Reaktionsgemisches von 1 bis 5 Stunden durchgeführt. Bevorzugt sind dabei Drücke von 25 bis 35 bar, Temperaturen von 65 bis 85°C und mittlere Verweilzeiten von 1,5 bis 4 Stunden. Man wählt die Reaktionsbedingungen üblicherweise so, daß in der ersten Polymerisationszone

pro mmol der Aluminiumkomponente 0,05 bis 2 kg, bevorzugt 0,1 bis 1,5 kg, eines Propylenpolymerisats gebildet werden.

Bei Mitverwendung von Wasserstoff wird in der ersten Polymerisationsstufe das Verhältnis zwischen dem Partialdruck des als Molmassenregler eingesetzten Wasserstoffs und dem des Propylens auf weniger als 2 : 100, vorzugsweise auf weniger als 1 : 100 und insbesondere auf weniger als 0,5 : 100 eingestellt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird in der ersten Polymerisationsstufe auf die Anwesenheit von Wasserstoff ganz verzichtet.

Das in der ersten Polymerisationsstufe gebildete Propylenpolymerisat wird nach Beendigung der Reaktion zusammen mit dem Katalysator aus der ersten Polymerisationsstufe ausgetragen und in die zweite Polymerisationsstufe eingeführt, wo diesem weiteres Propylen hinzupolymerisiert wird. Der in der zweiten Polymerisationsstufe vorherrschende Druck liegt mindestens 7, bevorzugt mindestens 10 bar, unter dem der ersten Polymerisationsstufe und beträgt 5 bis 30, vorzugsweise 10 bis 25 bar. Die Temperatur liegt bei 30 bis 120, bevorzugt bei 50 bis 110°C und die mittlere Verweilzeit des Polymerisats beträgt 1 bis 5 Stunden, bevorzugt 1,5 bis 4 Stunden.

Erfindungsgemäß wird in der zweiten Polymerisationsstufe das Verhältnis der Partialdrücke zwischen dem als Regler eingesetzten Wasserstoff und Propylen auf 1 : 100 bis 50 : 100, vorzugsweise auf 1 : 100 bis 10 : 100 und insbesondere auf 1 : 100 bis 6 : 100 eingestellt. Weiterhin ist es dabei erforderlich, das Gewichtsverhältnis zwischen den in der ersten und den in der zweiten Polymerisationszone umgesetzten Monomeren so zu bemessen, daß es im Bereich von 0,4 : 1 bis 6 : 1, insbesondere im Bereich von 0,5 : 1 bis 5 : 1 liegt.

Mit Hilfe dieser Verfahrensschritte lassen sich die erfindungsgemäßen Polymerisate des Propylens herstellen. Darunter werden vor allem Propylenhomopolymerisate verstanden. Daneben können die erfindungsgemäßen Polymerisate noch in geringem Umfang weitere C₂-C₁₀-Alk-1-ene, beispielsweise Ethylen, But-1-en, Pent-1-en oder Hex-1-en enthalten, wobei in diesem Fall das Verhältnis der Partialdrücke zwischen den weiteren C₂-C₁₀-Alk-1-enen und dem Propylen nicht mehr als 1 : 100, vorzugsweise nicht mehr als 0,5 : 100 beträgt. Die Zufuhr dieser geringen Mengen an C₂-C₁₀-Alk-1-enen kann sowohl im ersten als auch in der zweiten Polymerisationsstufe erfolgen.

Die mittleren Molmassen (\bar{M}_w) der erfindungsgemäßen Polymerisate liegen vorzugsweise zwischen 10 000 und 500 000, die Schmelzflußindices im Bereich von 0,1 bis 100 g/10 min, vorzugsweise zwischen 0,2 bis 50 g/10 min, jeweils gemessen nach DIN 53 735 bei 230°C und 2,16 kg bzw. 21,6 kg. Der Schmelzflußindex entspricht dabei der Menge an Polymerisat, die innerhalb von 10 Minuten aus der nach DIN 53 735 genormten Prüfvorrichtung bei einer Temperatur von 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg bzw. von 21,6 kg ausgepreßt wird.

Aufgrund der bei gleichem Schmelzflußindex breiteren Molmassenverteilung weisen die erfindungsgemäßen Propylenpolymerisate im Vergleich zu den bisher bekannten Propylenpolymerisaten eine bessere Fließfähigkeit und verbesserte anwendungstechnische Eigenschaften auf. Dies hat zur Folge, daß die Verarbeitung derartiger Polymerisate beispielsweise in Extrudern, im Spritzgußverfahren oder beim "Thermoforming" erheblich erleichtert wird.

Aufgrund dieser verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften eignen sich die erfindungsgemäßen Polymerisate u.a. zur Herstellung von Folien, Rohren, Belägen, Fasern, Hohlkörpern, Spritzgußartikeln und von Formteilen für den Fahrzeugbau.

Beispiele

Das Verfahren wurde in allen Beispielen 1 – 6 in zwei hintereinander geschalteten Rührautoklaven mit einem Nutzvolumen von jeweils 180 l durchgeführt. Beide Reaktoren enthielten ein bewegtes Festbett aus feinteiligem Polypropylen.

In den ersten Polymerisationsreaktor wurde Propylen gasförmig eingeleitet und bei einer mittleren Verweilzeit von 3 Stunden mit Hilfe eines Ziegler-Natta-Katalysators polymerisiert. Die genauen Versuchsbedingungen, das Verhältnis der Partialdrücke zwischen den als Regler eingesetzten Wasserstoff und Propylen, das Gewichtsverhältnis zwischen den in der ersten und den in der zweiten Polymerisationsstufe umgesetzten Monomeren und die Schmelzflußindices der erhaltenen Polymerisate sind für alle Beispiele in der Tabelle 1 wiedergegeben.

In allen Beispielen erfolgte die Polymerisation kontinuierlich mit Hilfe eines Ziegler-Natta-Katalysators, wobei pro Stunde 1 g einer titanhaltigen Feststoffkomponente, 60 mmol Triethylaluminium und 6 mmol Dimethoxyisobutylisopropylsilan als Katalysatorbestandteile verwendet wurden. Dabei wurden pro mmol der Aluminiumverbindung in der ersten Polymerisationszone 0,4 kg Propylen-Copolymerisat erzeugt.

Das im ersten Reaktor gebildete Propylenpolymerisat wurde anschließend zusammen mit dem Katalysator in den zweiten Rührautoklaven übergeführt und dort bei einer Verweilzeit von 3 Stunden dem Polymerisat weiteres Propylen hinzupolymerisiert. Die genauen Versuchsbedingungen, das Verhältnis der Partialdrücke zwischen Wasserstoff und Propylen, die Schmelzflußindices und die Molmassenverteilung Q der erhaltenen Polymerisate sind für alle Beispiele in der Tabelle 2 wiedergegeben.

Die titanhaltige Feststoffkomponente wurde nach folgendem Verfahren hergestellt.

Dazu versetzte man in einer ersten Stufe SiO₂, welches einen Teilchendurchmesser von 20 bis 45 µm, ein Porenvolumen von 1,75 cm³/g und eine Oberfläche von 320 m²/g aufwies, mit in n-Heptan gelöstem Butyl-octylmagnesium, wobei pro Mol SiO₂ × 0,3 mol der Magnesiumverbindung eingesetzt wurden. Die Lösung wurde 1,5 Stunden lang bei 90°C gerührt, danach auf 20°C abgekühlt, und anschließend wurde die 10-fache molare Menge, bezogen auf die magnesiumorganische Verbindung, an Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 30 Minuten trennte man das festphasige Produkt vom Lösungsmittel ab.

Das aus der ersten Stufe erhaltliche Produkt wurde mit n-Heptan versetzt und anschließend wurde unter ständigem Rühren 3 mol Ethanol, bezogen auf 1 mol Magnesium, hinzugefügt. Dieses Gemisch wurde 1,5

Stunden bei 80°C gerührt und danach mit 6 mol Titantetrachlorid und 0,5 mol Phthalsäuredin-butylester, jeweils bezogen auf 1 mol Magnesium, versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde weitere zwei Stunden gerührt, wonach der Feststoff vom Lösungsmittel durch Filtration abgetrennt wurde.

Das so erhaltene Produkt extrahierte man zwei Stunden lang bei 125°C mit einer 15 gewichtsprozentigen Lösung von Titantetrachlorid in Ethylbenzol. Danach wurde das Festprodukt durch Filtration vom Extraktionsmittel getrennt und solange mit n-Heptan gewaschen, bis dieses nur mehr 0,3 Gew.-% Titantetrachlorid enthielt.

Die daraus resultierende titanhaltige Feststoffkomponente enthielt 3,1 Gew.-% Titan, 7,5 Gew.-% Magnesium und 28,3 Gew.-% Chlor.

Tabelle 1

Reaktionsbedingungen in der ersten Polymerisationsstufe

Beispiel	Temperatur (°C)	Druck (bar)	Verhältnis Wasserstoff : Propylen	Schmelzflußindex (g/10 min)	Gewichtsverhältnis zwischen den in der ersten und den in der zweiten Polymerisations- stufe umgesetzten Monomeren
1	70	28	0 : 100	8,1 ^{a)}	1 : 1
2	70	28	0,1 : 100	0,9 ^{b)}	1 : 1
3	80	32	0 : 100	7,8 ^{a)}	1,5 : 1
4	70	28	0 : 100	8,0 ^{a)}	1 : 1,5
5	70	28	0 : 100	10,5 ^{a)}	5 : 1
6	80	32	0 : 100	11,4 ^{a)}	1 : 1

Tabelle 2

Reaktionsbedingungen in der zweiten Polymerisationsstufe

Beispiel	Temperatur (°C)	Druck (bar)	Verhältnis Wasserstoff : Propylen	Schmelzflußindex (g/10 min)	Molmassenverhältnis Q (\bar{M}_w/\bar{M}_n)
1	90	21	2 : 100	1,8 ^{b)}	12
2	90	21	1,6 : 100	3,4 ^{b)}	14
3	100	21	3 : 100	3,6 ^{b)}	12
4	100	21	2,5 : 100	3,5 ^{b)}	13
5	100	21	6 : 100	27 ^{a)}	9
6	90	21	1 : 100	1,3 ^{b)}	6

a) Schmelzpunkt nach DIN 53735, bei 230°C und 21,6 kg

b) Schmelzflußindex nach DIN 53735, bei 230°C und 2,16 kg

Patentansprüche

1. Polymerisate des Propylens mit einem Molmassenverhältnis Q (\bar{M}_w/\bar{M}_n) von 6 bis 30.
2. Polymerisate des Propylens nach Anspruch 1, erhältlich durch zweistufige Polymerisation aus der Gasphase heraus in einem bewegten Festbett in Anwesenheit von Wasserstoff als Molmassenregler, mittels eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems, das neben einer titanhaltigen Feststoffkomponente noch eine Aluminiumkomponente enthält, wobei man
 - a) in einer ersten Polymerisationsstufe bei einem Druck von 20 bis 40 bar, einer Temperatur von 60 bis 90°C, einer mittleren Verweilzeit des Reaktionsgemisches von 1 bis 5 Stunden Propylen polymerisiert, wobei bei Mitverwendung von Wasserstoff in dieser ersten Stufe das Verhältnis der Partialdrücke zwischen Wasserstoff und Propylen weniger als 2 : 100 beträgt und anschließend
 - b) in einer zweiten Polymerisationsstufe bei einem Druck von 5 bis 30 bar, wobei dieser Druck wenigstens 7 bar unter dem Druck der ersten Polymerisationsstufe liegt, einer Temperatur von 30 bis 110°C und einer mittleren Verweilzeit des Reaktionsgemisches von 1 bis 5 Stunden, dem aus der ersten Polymerisationsstufe ausgebrachten Polymerisat Propylen hinzupolymerisiert, dabei das Verhältnis der Partialdrücke zwischen Wasserstoff und Propylen auf 1 : 100 bis 50 : 100 einstellt und das Gewichtsverhältnis zwischen den in der ersten und den in der zweiten Polymerisationszone umgesetzten Monomeren so bemißt, daß es im Bereich von 0,4 : 1 bis 6 : 1 liegt.
3. Polymerisate nach Anspruch 2, dadurch erhältlich, daß man bei dem angegebenen Verfahren in der ersten Polymerisationsstufe das Verhältnis der Partialdrücke zwischen Wasserstoff und Propylen auf weniger als 1 : 100 einstellt.

4. Polymerisate nach Anspruch 2 oder 3, dadurch erhältlich, daß man bei dem angegebenen Verfahren in der zweiten Polymerisationsstufe das Verhältnis der Partialdrücke zwischen Wasserstoff und Propylen auf 1 : 100 bis 10 : 100 einstellt.

5. Polymerisate nach den Ansprüchen 2 bis 4, dadurch erhältlich, daß man das Gewichtsverhältnis zwischen den in der ersten und den in der zweiten Polymerisationsstufe umgesetzten Monomeren so bemißt, daß es im Bereich von 0,5 : 1 bis 5 : 1 liegt.

6. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten des Propylens gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, wobei man aus der Gasphase heraus in einem bewegten Festbett in Anwesenheit von Wasserstoff als Molmassenregler, mittels eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems, das neben einer titanhaltigen Feststoffkomponente noch eine Aluminiumverbindung enthält, zunächst in einer ersten Polymerisationsstufe bei einem Druck von 20 bis 40 bar, einer Temperatur von 60 bis 90°C und einer mittleren Verweilzeit des Reaktionsgemisches von 1 bis 5 Stunden Propylen polymerisiert und in einer zweiten Polymerisationsstufe bei einem Druck von 5 bis 20 bar, wobei dieser Druck wenigstens 7 bar unter dem Druck der ersten Polymerisationsstufe liegt, einer Temperatur von 30 bis 110°C und einer mittleren Verweilzeit des Reaktionsgemisches von 1 bis 5 Stunden, dem aus der ersten Polymerisationsstufe ausgebrachten Polymerisat weiteres Propylen hinzupolymerisiert, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verhältnis der Partialdrücke zwischen Wasserstoff und Propylen in der ersten Polymerisationsstufe auf weniger als 2 : 100 und in der zweiten Polymerisationsstufe auf 1 : 100 bis 50 : 100 einstellt und das Gewichtsverhältnis zwischen den in der ersten und den in der zweiten Polymerisationsstufe umgesetzten Monomeren so bemißt, daß es im Bereich von 0,0 : 1 bis 6 : 1 liegt.

7. Folien und Formkörper aus den Polymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis 5.